Über die thermische Zersetzung sauerstoffreier Enamine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Erwin Kniss

aus Perleberg

Tag der mündlichen Prüfung: 23. XI. 1938

Tag der Promotion: ~~23. XII. 1938~~ 3.1.1939

Druckerei und Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch,
Würzburg-Aumühle

Referenten:

Professor Dr. C. Mannich.

Professor Dr. H. Leuchs.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINER LIEBEN MUTTER
und
DEM ANDENKEN MEINES VATERS!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550804_0076

Theoretischer Teil.

Vor einiger Zeit berichteten C. Mannich und H. Davidsen[1]) über die Darstellung einfacher, sauerstoffreier Enamine. Kondensiert man nämlich Aldehyde mit aliphatischen oder alicyclischen sekundären Basen, so entstehen Diamino-Verbindungen, die bei der Destillation im Vakuum ein Mol. Amin abspalten und dabei in Enamine übergehen. Das in dieser Dissertation vorzugsweise bearbeitete 1-N-Piperidino-buten-(1) entsteht z. B. aus Butyraldehyd und Piperidin in folgender Weise:

$$C_4H_8O + 2C_5H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix}/NC_5H_{10}\\ \backslash NC_5H_{10}\end{matrix} + H_2O$$

$$\downarrow \text{ (Destillation)}$$

$$C_5H_{11}N + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot NC_5H_{10} \qquad \text{(I)}.$$

Derartige Enamine sind fast farblose Flüssigkeiten, die im allgemeinen wenig haltbar sind und sich bald dunkel färben. Bei der Destillation erhält man dann Piperidin und höhersiedende dunkle Oele. Es erschien interessant, diese freiwillige Zersetzung zu studieren. Nach Vorversuchen von W. Suchetzky † beauftragte mich Herr Professor Dr. Mannich mit dieser Aufgabe; die Ergebnisse sollen im folgenden geschildert werden.

Wenn man Piperidino-buten (I) in einer verschlossenen Flasche ein halbes Jahr im Dunkeln aufbewahrt und dann einer fraktionierten Destillation unterwirft, so geht zunächst reichlich Piperidin über, dann folgt Ausgangsmaterial, weiterhin kommt eine erheblich höher siedende Fraktion (Sdp. $124^0/_{14\,mm}$), und im Rückstand verbleiben dunkel gefärbte Oele. Es zeigte sich, daß man dieselben Produkte erhält, wenn man Piperidino-buten (I) in einem Kolben mit langer Kolonne etwa 4 Stunden unter Stickstoff im Oelbad auf 180—210° erhitzt; dabei destilliert Piperidin langsam ab. Die Ausbeute an der Fraktion vom Sdp. $124^0/_{14\,mm}$ ist dann größer. Diese

[1]) C. Mannich u. H. Davidsen, B 69, 2106 (1936).

Fraktion ist ein hellgelbes Oel, das sich nach einiger Zeit dunkler färbt und dann bei der Destillation einen braun gefärbten Rückstand hinterläßt. Die Analyse führt zur Formel $C_{13}H_{23}N$. Es haben sich also 2 Mol. Piperidino-buten (I) unter Austritt von einem Mol. Piperidin miteinander kondensiert, indem der Piperidinrest des einen Moleküls mit einem Wasserstoffatom des zweiten Moleküls ausgetreten ist:

$$2\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot NC_5H_{10} = C_{13}H_{23}N + C_5H_{11}N.$$

Eine sichere Voraussage, an welcher Stelle die Kondensation stattgefunden hat, läßt sich nicht treffen.

Es hat sich gezeigt, daß die fragliche Fraktion nicht einheitlich ist, sondern aus 2 isomeren Substanzen besteht, von denen für die eine, in weitaus größter Menge vorhandene, die Struktur II ermittelt worden ist, während für die andere, zu nur etwa 5% vorhandene, die Formel III angenommen werden darf.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH$

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : CH \cdot NC_5H_{10}$

1-N-Piperidino-2-äthyl-hexadien (1, 3)
(II)

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH$

$CH_3 \cdot \underset{|}{CH} : C \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$

3-(N-Piperidino-methyl)-heptadien (2,4)
(III)

Beide sind stark ungesättigt, sie enthalten zwei Doppelbindungen und zwar in Konjugation zueinander, wie die große spezifische Exaltation bei der Messung der Molekularrefraktion erweist. Für die Aufklärung der Struktur ist das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung von Bedeutung gewesen; noch klarere Aufschlüsse hat aber das Verhalten gegen Säure ergeben, wobei die Verbindung II — als Enamin — hydrolytisch gespalten wird, die Verbindung III hingegen nicht. Es ist zu vermuten, daß die Base III erst sekundär aus dem Enamin II dadurch entstanden ist, daß sich infolge der bei der Darstellung angewandten hohen Temperatur eine Doppelbindung verschoben hat[2]).

[2]) Die Möglichkeit, daß diese Base die Struktur

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : \ddot{C} \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$$

hat, d. h. das Allen-System enthält, ist erwogen worden. Dieser Auffassung widerspricht die hohe Exaltation, die bei der Mol.-Refraktion gefunden wird. Nach R. Kremann, Physik. Eigenschaften u. Chem. Konstitution, Verlag Th. Steinkopff, 1937, S. 77, rufen Allen-doppelbindungen keine Exaltation hervor.

Das Piperidino-aethyl-hexadien (II) läßt sich katalytisch hydrieren, wobei 1 Mol. Wasserstoff ziemlich rasch, das zweite sehr langsam aufgenommen wird. Unterbricht man nach Absorption von einem Mol. Wasserstoff, so läßt sich, allerdings nur in einer Ausbeute von 50%, eine dihydrierte Base isolieren. Sie ist gegen Säuren beständig, bsitzt mithin nicht mehr den Charakter eines Enamins. Es ist anzunehmen, daß die Wasserstoffaddition an die konjugierten Doppelbindungen des Ausgangsmaterials (II) in 1,4-Stellung erfolgt ist; man gelangt dann zu der Formel

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$\cdot \qquad\qquad (IV)$$
$$C_2H_5$$

welche mit dem beobachteten Verhalten in Einklang steht und auch erklärt, daß die weitere Hydrierung nur langsam erfolgt [3]).

Setzt man die Hydrierung des Piperidino-aethyl-hexadiens (II) bis zur völligen Absättigung fort, so erhält man bei der Aufarbeitung in der Hauptsache eine tetrahydrierte Base, der die Formel

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$\cdot \qquad\qquad (V)$$
$$C_2H_5$$

zuzuschreiben ist. Daneben tritt aber in nicht unbeträchtlicher Menge Piperidin auf und infolgedessen auch ein Kohlenwasserstoff. Dieser hat sich trotz der energischen Hydrierung als ungesättigt erwiesen.

Er besitzt die Zusammensetzung C_8H_{16} und die Strukturformel

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$\cdot \qquad\qquad (VI).$$
$$CH_3$$

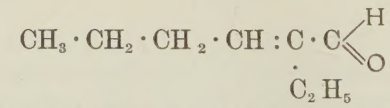
3-Methyl-hepten (3)

Die Doppelbindung sitzt an einem tertiären C-Atom; für derartige Kohlenwasserstoffe hat aber Dupont [3]) festgestellt, daß sie garnicht oder sehr schwer hydrierbar sind. Die Struktur des Kohlenwasserstoffes, insbesondere der Ort der doppelten Bindung, ergibt sich aus der Ozon-spaltung. Man erhält dabei Buttersäure und Methyl-aethyl-keton. Aus der Struktur dieses Kohlen-

[3]) Dupont, Chem. Zentralbl. 1936, II, 3653; 1937, I, 573; 1938, I, 2854.

wasserstoffes ergibt sich auch schon der Bau des Kohlenstoffskeletts im Piperidino-aethyl-hexadien (II).

Wenn man die Fraktion vom Siedepunkt $124^0/_{14\ mm}$, die, wie bereits erwähnt, eine Mischung von viel Piperidino-aethyl-hexadien (II) mit wenig 3-(N-Piperidino-methyl)-heptadien (III) ist, mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, so erhält man zunächst eine fast klare Lösung; sie trübt sich aber sehr bald. Leitet man nunmehr Wasserdampf hindurch, so geht ein gelblich gefärbtes Oel über, während im Rückstand Piperidinsulfat, daneben das Sulfat des (N-Piperidino-methyl)-heptadiens (III) verbleibt. Das Oel ist im Vakuum (Sdp. 81—$84/_{52\ mm}$) fast unzersetzt destillierbar. Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei 158—161°, es verbleibt aber ein beträchtlicher Rückstand. Das charakteristisch riechende Oel zeigt die Eigenschaften eines Aldehyds: ammoniakalische Silberlösung wird augenblicklich reduziert, Fuchsinschweflige Säure sofort gerötet. Der neue Aldehyd, der erwartungsgemäß der Formel $C_8H_{14}O$ entspricht, gibt mit Natriumbisulfitlösung schnell eine kristallisierte Verbindung; mit den üblichen Carbonylreagentien (Semicarbazid, Hydroxylamin) erhält man jedoch keine festen Derivate. Aus diesem Verhalten ergibt sich, daß es sich nicht um das bekannte α, β-ungesättigte 2-Aethyl-hexen (2)-al (1) [4])



handelt, denn dieser Aldehyd gibt nach den Angaben der Literatur keine kristalline Bisulfit-verbindung [5]), hingegen leicht ein festes Semicarbazon [6]). Kocht man den neuen Aldehyd 26 Stunden mit essigsaurem Semicarbazid, so erhält man allerdings in einer Ausbeute von etwa 33% das Semicarbazon des α, β-ungesättigten 2-Aethyl-hexen((2)-als(1).

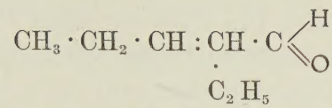
Offenbar hat eine Isomerisierung des neuen Aldehyds VII stattgefunden und zwar durch Verschiebung einer Doppelbindung. Denn der neue Aldehyd hat die Struktur

---

[4]) Raupenstrauch, Monatsh. Chem. 8, 112 (1887); Gorhan, Monatsh. Chem. 26, 73 (1905); Bauer, Monatsh. Chem. 25, 7 (1904); Kadiera, Monatsh. Chem. 25, 332 (1904); Weizmann u. Garrard, J. chem. Soc. 117, 324 (1920); Batalin u. Slawina, Chem. Zentralbl. 1937, I, 4773.

[5]) Raupenstrauch, Monatsh. Chem. 8, 112 (1887).

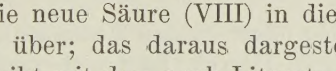
[6]) Weizmann u. Garrard, J. chem. Soc. 117, 324 (1920); Batalin u. Slawina, Chem. Zentralbl. 1937, I, 4773.



(VII)

und ist daher als 2-Aethyl-hexen(3)-al(1) zu bezeichnen. Es handelt sich also hier um einen β, γ-ungesättigten Aldehyd. Anscheinend ist er der erste Vertreter dieser Körperklasse *), denn bei einer Durchsicht der Literatur hat sich kein derartiger Aldehyd auffinden lassen. Auch die in der Natur nicht selten vorkommenden ungesättigten Aldehyde haben die Doppelbindung entweder in α, β-Stellung zur Aldehydgruppe oder in größerer Entfernung von dieser.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd nach der Methode von Delépine[7]) gibt der neue Aldehyd (VII) leicht die zugehörige Säure VIII, nämlich die 2-Aethyl-hexen(3)-säure(1)



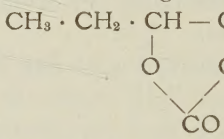
(VIII).

Diese bisher nicht bekannte Säure ist isomer mit der von Weizmann und Garrard[8]) beschriebenen α, β-ungesättigten 2-Aethyl-hexen(2)-säure(1). Beide Säuren sind flüssig, unterscheiden sich aber durch ihren Siedepunkt, denn die β, γ-ungesättigte Säure siedet um etwa 8° tiefer als die α, β-ungesättigte. Nach den Angaben von Fittig[9]) sollen β, γ-ungesättigte Säuren meist etwa 8° tiefer sieden als die isomeren α, β-ungesättigten. Das Amid der neuen Säure (VIII) unterscheidet sich in der Kristallform und im Schmelzpunkt ganz deutlich von dem Amid der α, β-ungesättigten Säure: das Amid der neuen Säure (VIII) kristallisiert in derben Nadeln vom Schmp. 79 bis 80°, das Amid der α, β-ungesättigten Aethyl-hexen-säure besteht aus langen verfilzten Nadeln, die bei 67—68° schmelzen. Durch Hydrierung geht die neue Säure (VIII) in die schon bekannte 2-Aethyl-capronsäure über; das daraus dargestellte Amid schmilzt bei 102—103° und gibt mit dem nach Literaturangaben hergestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression. Durch diesen Befund ist das Kohlenstoffskelett des Aldehyds (VII) sichergestellt, und hinsichtlich der doppelten Bindung ist erwiesen, daß sie sich nicht

7) Delépine, Compt. rend. 149, 39 (1909).
8) Weizmann u. Garrard, J. chem. Soc. 117, 324 (1920).
*) Ein chlor-substituierter β, γ-ungesättigter Aldehyd, der Chlorvinyl-acetaldehyd $CHCl : CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. $CH_2 : CCl \cdot CH_2 \cdot CHO$ ist von Viguier, A. chim. [8] 28, 521 dargestellt worden.
9) Fittig, A 283, 47 (1894).

in α, β-Stellung befindet. Die Annahme einer cis-trans-Isomerie ist durch die im folgenden geschilderten Versuche widerlegt worden.

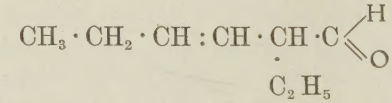
Um den Sitz der Doppelbindung exakt zu ermitteln, sind Oxydationen mit Kaliumpermanganat durchgeführt worden und zwar unter Zusatz von Magnesiumsulfat, um dauernd neutrale Reaktion zu gewährleisten und dadurch Verschiebung der doppelten Bindung zu vermeiden. Oxydiert man mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, so erhält man, wenn auch in mäßiger Ausbeute, eine kristallisierte Substanz von Laktoncharakter, für welche die folgende Formel



(IX)

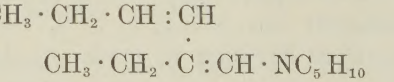
anzunehmen ist. Bei Anwendung einer größeren Menge Kaliumpermanganat wird der Aldehyd (VII) zu Propionsäure oxydiert[10]), und zwar entsteht weit mehr als 1 Mol. dieser Säure. Als primäre Oxydationsprodukte sollte man je 1 Mol. Propionsäure und Aethylmalonsäure erwarten; letztere wird aber nach Angaben von Perdrix[11]) leicht zu Propionsäure oxydiert. In einem Falle ist es gelungen, die Aethylmalonsäure, allerdings in recht kleiner Menge, als solche zu fassen.

Nachdem durch die Oxydation mit Silberoxyd, bzw. Kaliumpermanganat Struktur des Kohlenstoffskeletts und Ort der doppelten Bindung ermittelt sind, ergibt sich für den Aldehyd die bereits oben gegebene Formel



(VII)

Auch die Struktur des untersuchten Enamins ist dadurch geklärt: es handelt sich um 1-N-Piperidino-2-aethyl-hexadien (1, 3) von der bereits vorn angeführten Formel



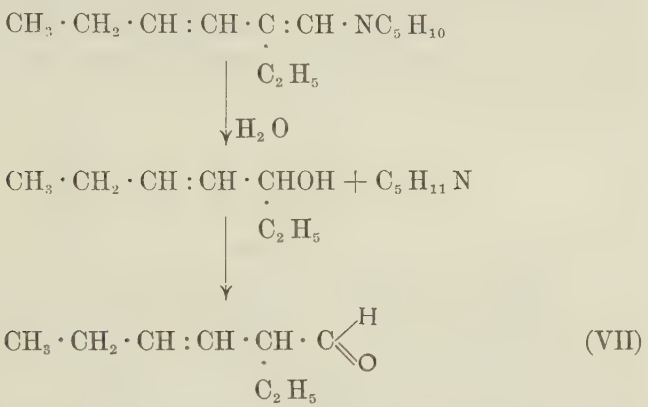
(II)

welches bei der Säurehydrolyse primär in Piperidin und ein Enol

[10]) Das isomere 2-Aethyl-hexen(2)-al(1) wird bei der Oxydation mit Permanganat zu Propionsäure und Buttersäre oxydiert. Kadiera, Monatsh. Chem. **25**, 332 (1904).

[11]) Perdrix, Chem. Zentralbl. 1900, II, 664.

zerfällt, das sich in das 2-Aethyl-hexen-(3)-al(1) (VII) umlagert:



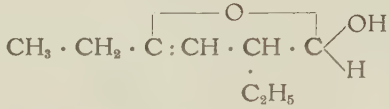
(VII)

Das 2-Aethyl-hexen(3)-al(1) (VII) ist auch noch einer Oxydation mit Phtal-monopersäure[12]) unterworfen worden in der Absicht, an die doppelte Bindung ein Sauerstoffatom anzulagern und die entstehende Oxido-verbindung dann weiter abzubauen. Dabei ist ein unerwartetes Ergebnis erhalten worden. Wenn man Phtalmonopersäure auf den β, γ-ungesättigten Aldehyd (VII) einwirken läßt, so wird, wie sich analytisch verfolgen läßt, genau 1 Atom Sauerstoff für jedes Mol. Aldehyd verbraucht. Arbeitet man den Ansatz nach 3 Tagen auf, so erhält man zu etwa 40% die β, γ-ungesättigte 2-Aethyl-hexen-(3)-säure(1) (VIII), ein Ergebnis, das ohne weiteres verständlich ist. Daneben entsteht in größerer Menge ein Oel, welches nur wenig höher siedet als der als Ausgangsmaterial verwandte β, γ-ungesättigte Aldehyd (VII), aber trotzdem ein Sauerstoffatom mehr enthält und somit die Formel $C_8H_{14}O_2$ besitzt. Diese Verbindung erweist sich — trotz der Oxydation — als stark ungesättigt, denn sie entfärbt sofort Brom und Permanganat. Sie löst sich nicht in Alkalien, ist also weder Säure noch Lacton. Mit Natriumbisulfit-lösung vereinigt sie sich nicht, mit Semicarbazid wird kein Derivat erhalten[13]). Bei dem Versuch, das Oel mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, wurde das Ausgangsmaterial

[12]) H. Böhme, B 70, 379 (1937).

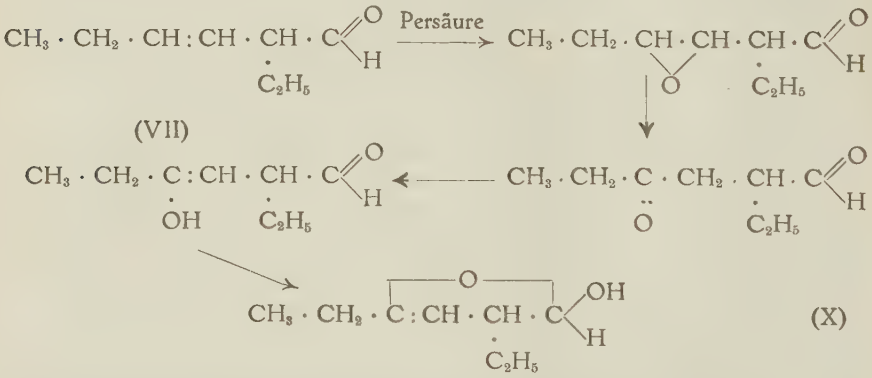
[13]) Hingegen entsteht mit Phenylhydrazin eine kristallisierte Substanz von der Bruttoformel $C_{14}H_{16}N_4O_2$. Es handelt sich dabei aber um kein normales Derivat, sondern um eine auf kompliziertem Wege entstandene Substanz. Ähnliche Vorgänge hat Curtius (Curtius u. Wirsing, J. f. pr. Chem. [2], 50, 549) bei der Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Acroleïn beobachtet. Das Phenylhydrazin-derivat ist nicht weiter bearbeitet worden.

zurückgewonnen. Bei der katalytischen Hydrierung wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen, jedoch konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ging die Verbindung vollständig in Propionsäure über. Dem Verhalten des Körpers wird die folgende Konstitutionsformel am besten gerecht:



(X)

d. h. es handelt sich um eine Verbindung, die einen teilweise hydrierten Furan-ring enthält und zugleich den Charakter eines Halbacetals besitzt, mithin in ungesättigtes Lactol ist. Der tiefe Siedepunkt und der stark ungesättigte Charakter finden durch die Formel ihre Erklärung. Die Formel X läßt sich unschwer von einem γ-Keto-aldehyd ableiten. Man darf annehmen, daß das aus dem β, γ-ungesätigten Aldehyd unter dem Einfluß der Persäure entstandene Oxyd sich in einen γ-Keto-aldehyd umlagert [14]), der dann in der Enol-form reagiert und mit der Aldehydgruppe Halbacetal-bindung [15]) eingeht:

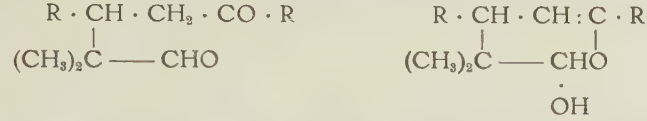


(X)

[14]) Die Umlagerung von bei der Oxydation mit Benzo-persäure erhaltenen Oxidoverbindungen in Ketone ist bereits beobachtet worden von P. Hoering, B 38, 3477 (1905); Fourneau und Tiffeneau, Compt. rend. 141, 662 (1905); Tiffeneau u. Lévy, Compt. rend. 183, 969 (1926); Bodendorf, Arch. Pharm. 248, 491 (1930).

[15]) An dem einfachsten γ-Keto-aldehyd, dem Lävulinaldehyd, hat Harries festgestellt, daß er sich in mancher Hinsicht nicht wie ein Keto-aldehyd verhält, und er hat auch bereits das Vorliegen eines Furanringes erwogen, eine klare Entscheidung aber nicht getroffen. Harries u. Boegemann, B 42, 439 (1909).

Ähnliche Befunde hat Meerwein[16]) bei seinen Untersuchungen über die Ring-Ketten-Tautomerie bei δ-Aldehyd-ketonen gemacht. Er nimmt an, daß folgendes Gleichgewicht besteht:



Bei Meerwein handelt es sich allerdings um Verbindungen, die einen teilweise hydrierten Pyran-ring enthalten, während es sich im vorliegenden Falle um einen teilweise hydrierten Furan-ring handelt. Meerwein hat aber bereits die Vermutung ausgesprochen, daß bei γ-Keto-aldehyden ähnliche Verhältnisse vorliegen würden. Meerwein gibt für die von ihm untersuchten δ-Keto-aldehyde folgendes Verhalten an: Brom wird momentan entfärbt; bei der Hydrierung werden 2 Wasserstoffatome aufgenommen, es entstehen viel Nebenprodukte; die Hydroxylgruppe läßt sich weder durch Eisenchlorid, noch durch Acetylieren nachweisen; gegen Benzopersäure sind die Substanzen beständig. Alles das trifft auch für die hier besprochene Verbindung zu, so daß die aufgestellte Strukturformel X gut gestützt erscheint.

Um zu prüfen, ob andere, dem Piperidino-buten (I) ähnliche Enamine beim Erhitzen sich in derselben Weise kondensieren, wurde 1-N-Piperidino-hepten (1)[1])[17]), das aus Oenanthol und Piperidin erhalten wird,

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot NC_5H_{10} \qquad (XI)$$

in der gleichen Weise bearbeitet. Wie erwartet, führte die thermische Zersetzung hier zum 1-N-Piperidino-2-amyl-nonadien (1, 3)

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \\ \cdot \\ CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C : CH \cdot NC_5H_{10} \end{array} \qquad (XII)$$

Dieses lieferte bei der Hydrierung mit katalytisch erregtem Wasserstoff 1-N-Piperidino-2-amyl-nonan:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10} \\ \cdot \\ C_5H_{11} \end{array} \qquad (XIII)$$

Bei der Hydrierung traten wieder als Nebenprodukte Piperidin

---

[16]) Meerwein, J. f. pr. Chem. 116, 240 (1927).

[17]) Der in der Literatur angegebene Siedepunkt ist nicht richtig. Das l-N-Piperidino-hepten(l) siedet bei 116—120°/11 mm.

und ein Kohlenwasserstoff auf. Dieser erwies sich als ungesättigt, besaß die Formel $C_{14}H_{28}$ und wäre aus Analogiegründen folgendermaßen zu formulieren:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C : CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$$
$$\cdot$$
$$CH_3 \qquad \text{(XIV)}$$

Die saure Hydrolyse des Piperidino-amyl-nonadiens (XII) führte zu Piperidin und einem Aldehyd (Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung, Rötung von Fuchsin-schwefliger Säure), dem 2-Amyl-nonen(3)-al(1)

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot \underset{\cdot}{CH} \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagup\!\!\diagdown \\ O \end{matrix}$$
$$C_5H_{11} \qquad \text{(XV).}$$

Dieses ist gut haltbar, während der isomere α, β-ungesättigte Aldehyd, das 2-Amyl-nonen(2)-al(1)

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CH : \underset{\cdot}{C} \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagup\!\!\diagdown \\ O \end{matrix}$$
$$C_5H_{11}$$

nach Perkin[18]) äußerst unbeständig ist und sich schon an der Luft unter Aufsprengung der Doppelbindung oxydiert. Der neue β, γ-ungesättigte Aldehyd (XV) entfärbte sofort Brom und Permanganat, gab mit den üblichen Carbonylreagentien jedoch keine kristallinen Derivate[19]). Der Sitz der Doppelbindung wurde wieder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung festgestellt. Als Spaltstück wurde nur Capronsäure gefaßt. Die als zweites Spaltstück zu erwartende Amyl-malonsäure war wieder weiter zu Capronsäure oxydiert worden.

Bei dem Versuch, Piperidino-cyclohexen (1)[1]), das durch Kondensation von Piperidin und Cyclohexanon gewonnen wird, ebenfalls thermisch zu zersetzen, wurde dieses unverändert wiedergewonnen. Es ist so haltbar, daß es auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert.

Das Piperidino-aethyl-hexadien (II) ist nicht das einzige Produkt, welches bei der thermischen Zersetzung des Piperi-

[18]) Perkin, B **15**, 2804 (1882); B **16**, 211 (1883).

[19]) Wenn man den Aldehyd mit salzsaurem Aminoguanidin in alkoholischer Lösung einige Zeit kocht, so kann man das Pikrat eines Aminoguanidin-derivats erhalten. Dadurch ist zwar die Gegenwart einer Carbonylgruppe dargetan, es mag aber dahingestellt bleiben, ob es sich dabei um ein Derivat des β, γ-ungesättigten Aldehyds (XV) oder des isomeren α, β-ungesättigten handelt.

dino-butens (I) auftritt. Daneben bilden sich in beträchtlicher Menge höher siedende Substanzen, insbesondere läßt sich eine rotgelb gefärbte Fraktion vom Sdp. 165—169°/16 mm daraus gewinnen. Siedepunkt und Analyse sprechen dafür, daß es sich dabei um Substanzen handelt, die aus 3 Mol. Piperidino-buten (I) unter Austritt von 2 Mol. Piperidin entstanden sind.

$$3\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot NC_5H_{10} = C_{17}H_{29}N + 2\,C_5H_{11}N$$

Die Fraktion ist sicher nicht einheitlich; aus dem Verhalten gegen Säure ist zu schließen, daß 3 Isomere darin enthalten sind, die vorerst als A, B und C bezeichnet werden mögen, A ist nur in geringer Menge vorhanden, wird von Säure sehr rasch zersetzt, wobei ein stark ungesättigter Aldehyd auftritt. A besitzt mithin Enamin-charakter. Die Substanz B ist eine gegen Säuren ganz beständige Base, die ein schönes Hydrobromid liefert. C zeigt gegenüber Säuren in eigenartiges Verhalten. In 7%iger Schwefelsäure scheint die Substanz beständig zu sein. Verdünnt man mit Wasser, so erfolgt Trübung. Macht man alkalisch, so tritt Piperidin und eine stickstoffreie Substanz der Formel $C_{12}H_{20}O$ auf, die ein Keton sein dürfte. Gegen Wasser und Alkalien ist die Substanz C beständig. Dieses Verhalten erweckt den Eindruck, als ob sie in schwach saurer Lösung schneller hydrolysiert wird, als in stark saurer. Um das zu prüfen, ist das Verhalten in essigsaurer Lösung bei P_H6 studiert worden. Dabei tritt tatsächlich rasch Hydrolyse ein und Piperidin sowie das Keton $C_{12}H_{20}O$ treten auf.

Wenn man die Fraktion (Sdp. 165—169°/16 mm) in 7%iger Schwefelsäure löst, so scheiden sich (durch Hydrolyse von A) etwa 5% eines rotgelben Oels schnell ab. Dieses Oel wird bei der Vakuumdestillation als gelbe Flüssigkeit (Sdp. gegen 123°/12 mm) erhalten, die stickstoffrei ist, sich in kürzester Zeit dunkel färbt und innerhalb eines Tages verharzt. Sie zeigt deutlich die Eigenschaften eines Aldehyds (Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung, Rötung von Fuchsin-schwefliger Säure), jedoch konnte ein festes Derivat nicht erhalten werden. Man wird annehmen dürfen, daß dieser Aldehyd durch Spaltung eines Enamins entstanden ist. Es ist zu vermuten, daß 1 Mol. Piperidino-aethyl-hexadien (II) sich mit 1 Mol. Piperidino-buten (I) unter Austritt von einem Mol. Piperidin nach Art der Entstehung des Piperidino-aethyl-hexadiens (II) kondensiert hat. Man gelangt dann für die Substanz A zur Formel

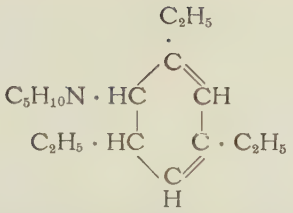
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : CH$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : CH \cdot NC_5H_{10} \qquad \text{(XVI)}$$

aus der sich für den beobachteten Aldehyd

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : CH$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix} \qquad \text{(XVII)}$$

ergeben würde.

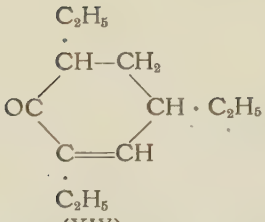
Die Base B destilliert als schwach gelbliches Oel. Bei der Bruttoformel $C_{17}H_{29}N$ liegt die Vermutung nahe, daß sie 3 doppelte Bindungen enthält und aus dem Enamin XVI durch Verschiebung der Enamin-Doppelbindung entstanden ist. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt. Auch bei energischer Hydrierung sind nur zwei doppelte Bindungen nachweisbar; das erste Mol. Wasserstoff wird schnell, das zweite langsam aufgenommen. Dieser Befund spricht dafür das ein Ring vorhanden ist. Da für einen chemischen Abbau das Material nicht ausreichte, ist versucht worden, durch Messung der Mol.-Refraktion eine Entscheidung herbeizuführen. Zwar gibt die Messung an der ungesättigten Base kein klares Ergebnis, weil man schwanken kann zwischen dem Vorhandensein von 3 isolierten Doppelbindungen einerseits und einem Ring nebst 2 konjugierten Doppelbindungen andererseits. (Die Messung der Mol.-Refraktion ergab den Wert M_D 80, 95; für 3 isolierte Doppelbindungen würde sich berechnen M_D 81, 04, für einen Ring und 2 Doppelbindungen M_D 79, 31. Wenn im letzten Falle die Doppelbindungen in Konjugation zueinander stehen, so erhöht sich aber der errechnete Wert infolge der dadurch bedingten Exaltation, sodaß der gemessene Wert erreicht werden kann). Das bei der tetrahydrierten Base $C_{17}H_{33}N$ erhaltene Ergebnis spricht aber eindeutig dafür, daß die Base cyclisch ist. Die Messung ergab den Wert M_D 79, 90. Für $C_{17}H_{33}N'''$, also für ein gesättigtes Ringsystem, ist M_D 80, 25. Bei der Annahme einer offenen Kette müßte noch eine Doppelbindung vorhanden sein; dann errechnet sich für M_D 81, 98, also ein Wert der weit außerhalb der Fehlergrenze liegt. Man kommt daher zu dem Schluß, daß die gegen Säure beständige Base $C_{17}H_{29}N$ cyclisch ist und 2 doppelte Bindungen in konjugierter Stellung besitzt. Als wahrscheinliche Strukturformel kommt

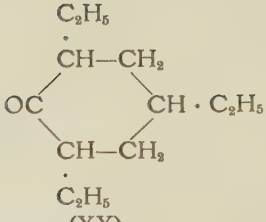


(XVIII)

in Frage; auf die Entstehung wird später eingegangen. Diese Formel erklärt die Werte der Refraktion und den Verlauf der Hydrierung, insbesondere daß nur 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen werden, davon das zweite nur langsam.

Schwierigkeiten bereitet es, einen Einblick in die Struktur der Verbindung C zu finden. Das eigenartige Verhalten gegen Säuren ist bereits geschildert und nicht leicht zu erklären. Das neben Piperidin auftretende stickstoffreie Spaltprodukt $C_{12}H_{20}O$ scheint ein ungesättigtes Keton zu sein. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt es leicht 1 Mol. Wasserstoff auf, die hydrierte Verbindung enthält keinen aktiven Wasserstoff (Zerewitinoff). Reduziert man diese energisch mit Natrium und Alkohol, so erhält man ein Oel von ähnlichem Siedepunkt wie das Ausgangsmaterial, welches nunmehr aktiven Wasserstoff enthält; daraus geht hervor, daß vorher eine Carbonylgruppe vorhanden gewesen ist. Weder die nicht hydrierte noch die hydrierte Verbindung geben Aldehydreaktionen. Es ist nicht möglich, eine Carbonylgruppe mit Hilfe der üblichen Reagentien (Hydroylamin, Semicarbazid) nachzuweisen. Es dürfte sich mithin um ein Keton handeln, dessen Carbonylgruppe durch benachbarte Substituenten stark abgeschirmt ist. Ein Keton der Bruttoformel $C_{12}H_{20}O$ muß, wenn es sich um eine acyclische Substanz handelt, zwei doppelte Bindungen enthalten, bei cyclischer Struktur nur eine. Durch katalytische Hydrierung läßt sich nur eine doppelte Bindung nachweisen. Die Entscheidung ist wieder durch Messung der Mol.-Refraktion getroffen worden, die eindeutig für eine cyclische Struktur spricht. Das ungesättigte Keton $C_{12}H_{20}O$ hat eine Mol.-Refraktion M_D 54, 68; für ein cyclisches Keton mit einer Doppelbindung errechnet sich der Wert M_D 54, 96, für ein offenes Keton mit zwei Doppelbindungen aber M_D 56, 68. Das hydrierte Keton $C_{12}H_{22}O$ zeigt eine Mol-Refraktion M_D 55, 71; für ein gesättigtes Ringketon berechnet sich der Wert M_D 55, 43, für ein acyclisches Keton mit einer Doppelbindung aber M_D 57, 16. Als wahrscheinliche Formel kann für das ungesättigte Keton die Formel XIX, für das gesättigte die Formel XX gelten:


(XIX)

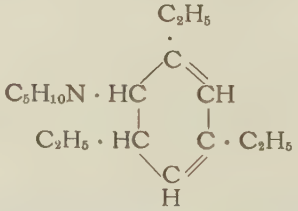

(XX)

Die Formeln bringen zum Ausdruck, daß auf beiden Seiten der Carbonylgruppe Substituenten sitzen, wodurch die Ketogruppe schwer nachweisbar wird. Die Formel XIX erklärt auch die leicht gelbliche Farbe des ungesättigten Ketons, denn α, β-ungesättigte Ketone sind meistens leicht gefärbt. Da die doppelte Bindung mit der Carbonylgruppe ein konjugiertes System bildet, sollte bei der Mol.-Refraktion allerdings eine Exaltation erwartet werden, die freilich nicht beobachtet worden ist.

Es soll nunmehr der Versuch gemacht werden, die Entstehung der Substanzen B und C zu erklären und für sie die Formeln XVIII und XXI wahrscheinlich zu machen. Man kann z. B. annehmen, daß die stark ungesättigte Substanz A, für welche die Formel XVI

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : CH$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : CH \cdot NC_5H_{10}$$

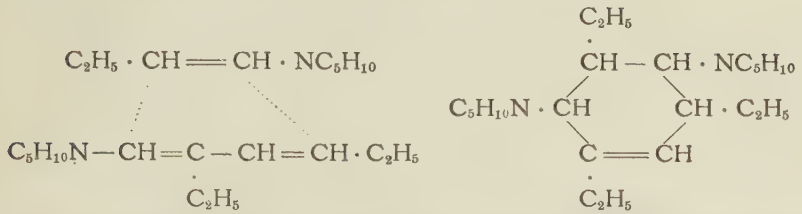
mit drei konjugierten doppelten Bindungen angenommen worden ist, unter Ringschluß sich zur Base B stabilisiert hat[20]), für welche die Formel


(XVIII)

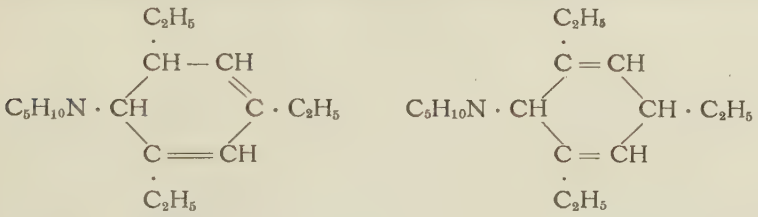
oben in Vorschlag gebracht worden ist. Aber noch ein anderer Weg ist sichtbar, der vom Piperidino-aethyl-hexadien (II) und dem Piperidino-buten (I) zu ringförmigen Verbindungen führt. Wenn die beiden genannten Substanzen untereinander eine Dien-Synthese ein-

[20]) Derartige Fälle sind beobachtet worden. Harries, B 35, 3264 (1902); Grignard, Chem. Zentralbl. 1901, II, 624.

gehen, so gelangt man zu der folgenden Formel

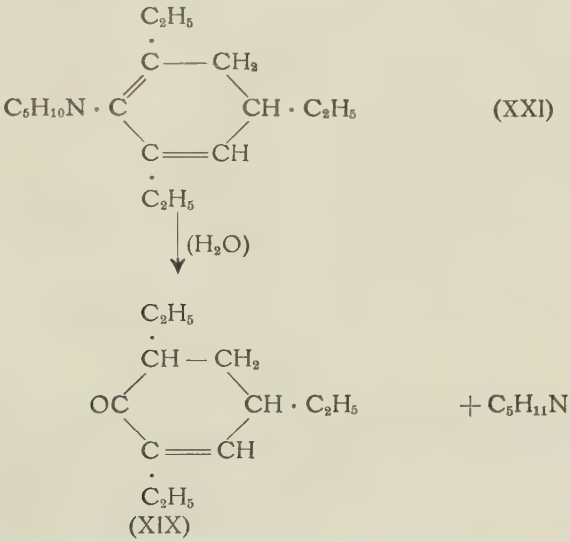


Tritt nunmehr Piperidin aus, so können sich zwei Substanzen bilden



(XVIII)

von denen die eine (XVIII) die Base B wäre. In der anderen sind die beiden Doppelbindungen nicht in konjugierter Stellung. Verschiebt man nun eine Doppelbindung derart, daß ein k o n j u g i e r t e s System entsteht, so kommt entweder die Formel XVIII, d. h. die Struktur der Base B, oder aber ein Enamin (XXI) heraus. Dieses würde nach meiner Annahme die Verbindung C sein, die durch Hydrolyse das Keton XIX lierfert:



(XXI)

(XIX)

Praktischer Teil.

1-N-Piperidino-2-aethyl-hexadien (1,3) (II).

$$C_5H_{10}N \cdot CH : C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$\dot{C}_2H_5$$

100 g 1-N-Piperidino-buten(1) [1]) wurden in einem Rundkolben mit Aufsatz im Stickstoffstrom etwa 4 Stunden erhitzt, indem während dieser Zeit die Temperatur des Oelbades langsam von 180° auf 210° gesteigert wurde. Es destillierten etwa 28 g Piperidin ab. Der rotbraune Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei eine Hauptfraktion (50 g) von 110—130°/$_{12\ mm}$ überging. Bei nochmaliger Destillation erhielt man etwa 25 g des neuen Enamins vom Sdp. 122—126°/$_{14\ mm}$. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation des dunkelbraun gefärbten Rückstandes wurden weitere 8 g erhalten, so daß die Gesamtausbeute etwa 46% betrug. (Aus den höher siedenden Anteilen ließ sich noch eine Fraktion vom Sdp. 165 bis 169°/$_{16\ mm}$ gewinnen (S. 28). Das ungesättigte Enamin ist ein gelbliches Oel, das sich nach kurzer Zeit dunkler färbt.

3,769 mg Sbst.: 11,125 mg CO_2, 3,945 mg H_2O.

0,1735 g Sbst.: 10,6 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{13}H_{23}N$ (193,19).

Ber:. C 80,74 H 12,0 N 7,24.

Gef.: C 80,5 H 11,7 N 7,2.

Mol.-Refraktion: $d^{21°} = 0{,}8813$, $n_D^{21°} = 1{,}50718$

$C_{13}H_{23}N'''$ F_2 M_D Ber.: 63,04 Gef.: 65,26; $E\Sigma + 1{,}15$.

1-N-Piperidino-2-aethyl-hexen(2) (IV).

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$\dot{C}_2H_5$$

5 g Piperidino-aethyl-hexadien (II) wurden in 15 ccm absol. Alkohol mit Platinoxyd hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen. Das mit Salzsäure angesäuerte und vom Alkohol befreite Filtrat schied beim Übersättigen

mit Kalilauge eine ölige Base ab, die im Vakuum bei 109—110°/$_{11\ mm}$ destillierte. Sie lieferte ein salzsaures Salz, das aus Aceton in kleinen Blättchen vom Schmp. 169° kristallisierte. Ausbeute etwa 50%.

4,079 mg Sbst.: 10,035 mg CO_2, 4,195 mg H_2O.
27,0 mg Sbst.: 1,15 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{13}H_{26}NCl$ (231,67).
Ber.: C 67,33 H 11,31 Cl 15,30.
Gef.: C 67,1 H 11,5 Cl 15,1.

1-N-Piperidino-2-aethyl-hexan (V).

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

19 g Piperidino-aethyl-hexadien (II) wurden in 30 ccm absol. Alkohol mit Platinoxyd hydriert. Da sich nach Aufnahme von fast einem Mol. Wasserstoff die Hydrierung sehr verlangsamte, wurde vom Katalysator abfiltriert und mit Palladium-Tierkohle [21]) weiter hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging nunmehr schnell vonstatten, wobei zum Schluß auf 50° erwärmt wurde. Insgesamt wurden fast 2 Mol. Wasserstoff gebunden. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung schied sich ein farbloses Oel ab, das beim Abdestillieren des Alkohols mit diesem überging. Durch Vermischen des Destillates mit der dreifachen Menge Wasser und Ausäthern wurde das Oel — ein Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (VI) — abgetrennt. Aus der vom Alkohol befreiten wäßrigen Lösung schied Kalilauge eine ölige Base ab. Bei der Vakuum-destillation lieferte diese einen Vorlauf von 2 g Piperidin und als Hauptfraktion 10 g einer farblosen Base vom Siedepunkt 106—108°/$_{11\ mm}$. Sie wurde mit verd. Salzsäure neutralisiert und nochmals mit Palladium-tierkohle hydriert, wobei weitere 120 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Die filtrierte Lösung hinterließ beim Eindampfen einen kristallinen Rückstand, der zuerst aus Essigester, dann aus Aceton mehrmals umgelöst wurde. Das salzsaure Salz kristallisierte in Blättchen vom Schmp. 161—163,5°. Ausbeute 8,5 g.

4,875 mg Sbst.: 11,890 mg CO_2, 5,200 mg H_2O.
$C_{13}H_{28}NCl$ (233,68).
Ber.: C 66,76 H 12,07. Gef.: C 66,5 H 11,9.

---

[21]) C. Mannich u. E. Thiele, Arch. Pharm. *26*, 36, (1916).

3-Methyl-hepten (3) (VI).

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$\dot{C}H_3$$

Der bei der Darstellung des 1-N-Piperidino-2-aethyl-hexans erhaltene, kräftig riechende Kohlenwasserstoff destillierte bei 117 bis 120° und erwies sich gegen Brom und alkalische Permanganatlösung als stark ungesättigt.

3,721 mg Sbst.: 11,680 mg CO_2, 4,880 mg H_2O.
C_8H_{16} (112,12):
Ber.: C 85,62 H 14,38. Gef.: C 85,6 H 14,68.

Spaltung durch Ozon in Buttersäure und Methyl-aethyl-keton.

Eine Mischung von 1,2 g Kohlenwasserstoff und 75 ccm Chloroform wurde 3 Stunden unter Kühlung ozonisiert. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum verbliebene Rückstand wurde mit 20 ccm Eiswasser versetzt und am nächsten Tag 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die geringe Chloroformschicht abgetrennt und 3 Mal mit je 2 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Lösungen enthielten einen Adehyd (Rötung von Fuchsin-schwefliger Säure und Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung). Um den Aldehyd zur entsprechenden Säure zu oxydieren, wurde die Lösung mit Kalilauge neutralisiert und mit 8 g Silbernitrat versetzt. Innerhalb von 2 Stunden wurde nun bei fortwährendem Rühren unter Hg-Verschluß eine Lösung von 2,5 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser zugegeben. Das Gemisch blieb über Nacht stehen, dann wurde vom Silber abgesaugt und 20 ccm, die einen kräftigen Geruch zeigten, abdestilliert. Dieses Destillat reduzierte nicht mehr ammoniakalische Silberlösung und rötete nicht mehr Fuchsinschweflige Säure, gab jedoch eine Fällung mit p-Nitrophenylhydrazin. 5 ccm des Destillates wurden deshalb mit einer Lösung von 0,3 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm 40%iger Essigsäure versetzt. Nach kurzer Zeit hatten sich Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und aus 50%igem Alkohol umkristallisiert wurden. Das Hydrazon kristallisierte in rotgelben Nadeln, die bei 120° schmolzen und mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Methyl-aethyl-ketons keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

17,57 mg Sbst.: 3,105 ccm N (760 mm, 20°).
$C_{10}H_{13}O_2N_3$ (207,12):
Ber.: N 20,29. Gef.: N 20,59.

Der vom Keton befreite Destillationsrückstand wurde mit verd. Schwefelsäure kongosauer gemacht und erneut destilliert. Dabei ging eine flüchtige Säure über, die bei der Neutralisation 6,6 ccm n/1-KOH verbrauchte. Das Destillat wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit 50%iger Silbernitratlösung versetzt. Das ausfallende Silberbutyrat kristallisierte nach dem Absaugen und Auswaschen mit Eiswasser aus einer etwa n/1000-HNO_3 in kleinen Nädelchen.

2,419 mg Sbst.: 1,331 mg Ag.
$C_4H_7O_2Ag$ (194,93):
Ber.: Ag 55,06. Gef.: Ag 55,0.

2-Aethyl-hexen (3)-al (1) (VII).

50 g 1-N-Piperidino-2-aethyl-hexadien (1,3) (II) wurden mit 400 ccm Wasser etwas erwärmt und langsam mit 50 ccm 50%iger Schwefelsäure versetzt, wobei zunächst eine trübe Lösung entstand, die bald ein Oel abschied. Beim Durchleiten von Wasserdampf gingen mit den ersten 300 ccm etwa 30 g gelbes Oel über, das abgetrennt wurde. Der Rest wurde nach dem Aussalzen mit Natriumchlorid mit Pentan ausgeschüttelt. Der so erhaltene Aldehyd siedete nach einem kleinen Vorlauf bei 81—84°/$_{52\ mm}$. Ausbeute 24—25 g (73—78% d. Th.). Im Rückstand der Wasserdampfdestillation befand sich eine Base (III), die gegen Schwefelsäure beständig war. (S. 24).

2,782 mg Sbst.: 7,735 mg CO_2, 2,735 mg H_2O.
$C_8H_{14}O$ (126,11):
Ber.: C 76,12 H 11,19. Gef.: C 75,83 H 11,0.

Der Aldehyd ist eine farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die Fuchsin-schweflige Säure rötet und mit Natrium-bisulfit eine kristalline Verbindung gibt. Gegen Kaliumpermanganat und Brom erweist er sich als stark ungesättigt. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schnell reduziert. Mit essigsaurem Semicar-

bazid und Phenylhydrazin reagiert der Aldehyd auch nach langer Zeit nicht. Nach längerem Kochen (etwa 26 Stunden am Rückflußkühler) konnten jedoch etwa 33% eines Semicarbazons isoliert werden, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser (5:3) bei 155—156° schmolz. Durch den Mischschmelzpunkt erwies es sich als das Semicarbazon des isomeren 2-Aethyl-hexen(2)-als(1)[6].

3,135 mg Sbst.: 6,790 mg CO_2, 2,700 mg H_2O.
$C_9H_{17}N_3O$ (183,14):
Ber.: C 58,96 H 9,36. Gef.: C 59,1 H 9,6.

2-Aethyl-hexen(3)-säure(1) (VIII).

$$\begin{array}{l}CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{}{CH}} \cdot COOH\end{array}$$

8,5 g Aethyl-hexenal wurden mit etwa 50 ccm absol. Alkohol vermischt und mit einer konz. Lösung von 30,3 g Silbernitrat versetzt. Dann wurden zu der klaren Flüssigkeit unter Rühren innerhalb von 2 Stunden 550 ccm n/2-NaOH zugegeben. Wegen der starken Flüchtigkeit des Aldehyds mußte unter Hg-Verschluß gerührt werden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde vom Silber abgesaugt, gut nachgewaschen und das Filtrat auf etwa 50 ccm eingedampft. Die nach Ansäuern mit 20%iger Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhaltene Säure destillierte bei 128—132°/$_{19\,mm}$. Ausbeute 7 g. Sie ist eine klare ölige Flüssigkeit, die Brom und Kaliumpermanganat entfärbt. Ihre Salze sind amorph, das Bleisalz ist in Aether löslich.

Amid: 0,5 g Säure wurden mit Thionylchlorid in das Chlorid überführt und dieses zu 3 ccm 25%igem Ammoniak unter Kühlung mit Eis-Kochsalz gegeben. Das Amid fiel teils kristallin, teils ölig aus. Die Kristalle wurden abgesaugt und das Oel aus dem Filtrat ausgeäthert. Nach Verdampfen des Aethers erstarrte auch das Oel nach einiger Zeit zum größten Teil kristallin. Das Amid kristallisierte aus Wasser in derben Nadeln, die bei 79—80° schmolzen. Ausbeute 0,2 g.

2,854 mg Sbst.: 7,100 mg CO_2, 2,770 mg H_2O.
$C_8H_{15}ON$ (141,13):
Ber.: C 68,02 H 10,71. Gef.: C 67,9 H 10,9.

Das zum Vergleich dargestellte Amid der isomeren 2-Aethylhexen

(2)-säure(1)[22]) kristallisierte aus Wasser in langen, verfilzten Nadeln und schmolz bei 67—68°.

Hydrierung zur 2-Aethyl-capronsäure: 1,3 g Säure wurden genau mit n/10-KOH neutralisiert, mit etwa 10 ccm Wasser verdünnt und mit 0,05 g Platinoxyd hydriert. Dabei wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nach der Aufarbeitung destillierte die Säure bei 220—223°. Das daraus wie oben gewonnene Amid kam beim Zugeben des Chlorids zum Ammoniak sofort kristallin heraus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz es bei 102—103°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Amid der 2-Aethyl-capronsäure, die nach Weizmann und Garrard[22]) gewonnen wurde, zeigte keine Depression.

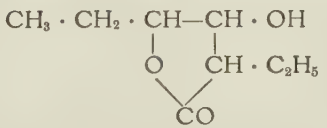
Oxydation der Säure (VIII) mit Kaliumpermanganat zu Propionsäure: 3,5 g Säure wurden mit Kalilauge neutralisiert, mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit 500 ccm Kaliumpermanganatlösung (2%ig) tropfenweise unter Umrühren versetzt. Die vom Braunstein abgesaugte Lösung wurde im Vakuum auf etwa 200 ccm eingeengt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ging beim Destillieren eine flüchtige Säure über. Diese hinterließ nach der Neutralisation mit Kalilauge beim Eindampfen einen Rückstand, der beim Auskochen mit Alkohol fast völlig in Lösung ging. Beim Abdunsten des Alkohols hinterblieben 2,8 g Kaliumsalz. Das hieraus dargestellte Silbersalz kristallisierte in kleinen Nadeln.

6,087 mg Sbst.: 3,567 mg Ag.

$C_3H_5O_2Ag$ (180,92):

Ber.:Ag 59,30. Gef.: Ag 58,6.

Oxydation des 2-Aethyl-hexen(3)-als(1) (VII) mit Kaliumpermanganat zu α-Aethyl-β-oxy-γ-capro-lacton (IX).



3 g Aldehyd wurden in einer Lösung von 4 g Magnesiumsulfat in 300 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter starkem Umrühren innerhalb von 2 Stunden tropfenweise mit 350 ccm Kaliumpermanganatlösung (2%ig) versetzt. Man rührte solange, bis Entfärbung erfolgt war. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung lieferte nach

[22]) Weizmann u. Garrard, J. chem. Soc. 117, 324 (1920).

dem Einengen auf 20 ccm und Ansäuern mit Schwefelsäure beim Ausäthern 2,5 g eines braunen, stechend riechenden Oels, das im Vakuum bei 52 mm destilliert wurde. Hierbei gingen bis 75° 1,3 g einer stark stechend riechenden Flüssigkeit (Propionsäure) über, während der Rest auch bei Verminderung des Drucks und Steigerung der Temperatur nicht destillierte. Am nächsten Tag war der Rückstand fast völlig erstarrt. Er kristallisierte nach dem Trocknen auf Ton aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 78°. Die wäßrige Lösung reagierte kaum sauer. Ausbeute 0,8 g.

3,656 mg Sbst.: 8,170 mg CO_2, 2,930 mg H_2O.

74,5 mg Sbst.: 4,72 ccm n/10-KOH (Lactontitration).

$C_8H_{14}O_3$ (158,11):

Ber.: C 60,72 H 8,92 Aequiv. Gew. 158,1.
Gef.: C 60,9 H 9,0 Aequiv. Gew. 157,9.

Oxydation des 2-Aethyl-hexen(3)-als(1) (VII) mit Kaliumpermanganat zu Propionsäure und Aethylmalonsäure.

3 g Aldehyd wurden in einer Lösung von 4 g Magnesiumsulfat in 100 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter Umrühren tropfenweise mit 500 ccm Kaliumpermanaganatlösung (2%ig) versetzt. Gegen Ende der Reaktion ging die Entfärbung nur langsam vor sich. Das Filtrat vom Braunstein wurde zunächst im Vakuum auf etwa 200 ccm eingeengt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und erneut im Vakuum destilliert. Hierbei ging eine flüchtige Säure über, die nach der Neutralisation mit Kalilauge beim Eindampfen einen Rückstand lieferte, der sich beim Kochen mit Alkohol fast völlig löste. Nach Verdampfen des Alkohols verblieb ein kristallinisches Kaliumsalz (Propionsaures Kalium). Das aus einem Teil des Rückstandes dargestellte Silbersalz kristallisierte aus Wasser in kleinen Nadeln.

3,215 mg Sbst.: 1,912 mg Ag.

$C_3H_5O_2Ag$ (180,92):

Ber.: Ag 59,30. Gef.: Ag 59,5.

Anilid: 0,3 g rohes Kaliumsalz wurden mit 1 g salzsaurem Anilin in der Bombe 3 Stunden auf 160—170° erhitzt. Beim Verrühren des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser schied sich das Anilid in braunen Blättchen ab. Es kristallisierte aus Wasser nach dem Kochen mit Tierkohle in weißen Blättchen vom Schmp. 103—104°. Der Mischschmelzpunkt mit Propion-anilid zeigte keine Depression.

Isolierung der Aethylmalonsäure: Der Rückstand der Wasserdampfdestillation liefert nach weiterem Einengen im Vakuum auf etwa 5 ccm und mehrmaligem Ausschütteln mit Aether etwa 0,1 g eines Oels, das nach einiger Zeit im Eisschrank zum Teil kristallisierte. Die Kristalle wurden nach dem Trocknen auf Ton aus Benzol umgelöst. Ausbeute 20 mg. Schmp. 111°. Der Mischschmelzpunkt mit Aethylmalonsäure zeigte keine Depression.

Oxydation von 2-Aethyl-hexen(3)-al(1) (VII) mit Phtal-monopersäure zu 2-Aethyl-hexen(3)-säure(1) (VIII) und 2-Oxy-3,5-diäthyl-2,3-dihydro-furan (X).

16 g Aldehyd wurden mit 20 ccm Aether vermischt, auf 0° abgekühlt und mit einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung von 25 g Phtal-monopersäure in etwa 500 ccm Aether versetzt[12]). Da nach etwa 3 Tagen eine Probe der Lösung angesäuerte Kaliumjodidlösung nicht mehr veränderte, wurde die Flüssigkeit nach dem Einengen auf 150 ccm zur Entfernung der entstandenen Phtalsäure mit Natriumbicarbonatlösung gründlich ausgeschüttelt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Nach dem Verdampfen des Aethers lieferte der Rückstand bei der Destillation im Vakuum 2 Fraktionen:

1. Fraktion: 82—100°/$_{52\ mm}$ 10 g,
2. Fraktion: 120—122°/$_{10\ mm}$ 6 g.

Die zweite Fraktion erwies sich als 2-Aethyl-hexen(3)-säure(1) (VIII). Das daraus bereitete Amid, das bei 79—80° schmolz, zeigte mit dem oben beschriebenen Amid der 2-Aethyl-hexen-(3)-säure(1) (VIII) keine Schmelzpunktsdepression.

Die erste Fraktion wurde mit 10 ccm Aether vermischt und nochmals einer Oxydation mit 100 ccm Phtalmonopersäurelösung (etwa 5%ig) unterworfen. Nach 8 Tagen war jedoch nur wenig Persäure verbraucht worden. Die Lösung wurde wie oben aufgearbeitet. Bei der Destillation des Rückstandes im Vigreuxkolben ging die Hauptmenge von 84—86°/$_{51\ mm}$ über. Ausbeute 8 g einer farblosen Flüssigkeit von charaktereristischem, dem Aethyl-hexenal ähnelnden Geruch. Sie entfärbte Brom und Permanganat sofort, schwärzte ammoniakalische Silbernitratlösung nach einiger Zeit, rötete Fuchsin-schweflige Säure aber erst nach längerer Zeit und nur sehr schwach. Mit Natriumbisulfit und essigsaurem Semicarbazid reagierte sie nicht, gab aber mit Phenylhydrazin in kurzer Zeit eine sauerstoffhaltige Verbindung. Ein Acetyl-derivat konnte

beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden, die Substanz wurde vielmehr unverändert wiedererhalten.

4,543 mg Sbst.: 11,285 mg CO_2, 3,995 mg H_2O.
$C_8H_{14}O_2$ (142,11):
Ber.: C 67,55 H 9,93. Gef.: C 67,7 H 9,8.

Phenylhydrazinderivat: 0,3 g wurden in 2 ccm Aether gelöst und mit 0,5 g Phenylhydrazin versetzt. Nach 24 Stunden hatten sich Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Glänzende Blättchen vom Schmp. 144 bis 145°. Ausbeute 0,15 g.

5,301 mg Sbst.: 12,055 mg CO_2, 2,825 mg H_2O.
19,04 mg Sbst.: 3,430 ccm N (762 mm, 20°).
15,06 mg Sbst.: 2,648 ccm N (764 mm, 21°).
$C_{14}H_{16}N_4O_2$ (272,16):
Ber.: C 61,73 H 5,93 N 20,59.
Gef.: C 62,0 H 5,9 N 21,0.
N 20,5.

Oxydation des Oxy-diäthyl-dihydro-furans (X) mit Kaliumpermanganat zu Propionsäure: 3 g wurden in der üblichen Weise bei Gegenwart von Magnesiumsulfat mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser oxydiert. Bei der Destillation des mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrats ging eine flüchtige Säure über, die sich als Propionsäure erwies. Ihr Silbersalz kristallisierte aus Wasser in kleinen Nadeln.

5,142 mg Sbst.: 3,054 mg Ag.
$C_3H_5O_2Ag$ (180,92):
Ber.:Ag 59,30. Gef.: Ag 59,4.

3-(N-Piperidino-methyl)-heptadien (2,4) (III).

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CH_3$$
$$\cdot$$
$$CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Aus dem eingeengten Destillationsrückstand, der bei der sauren Hydrolyse von 50 g Piperidino-aethyl-hexadien hinterblieben war (S. 19), schied sich beim Übersättigen mit Kalilauge eine Base ab, die im Vakuum bei 116—126°/$_{10\ mm}$ destillierte. Ausbeute 2 g. Sie wurde unter Kühlung mit Bromwasserstoffsäure (20%ig) neutralisiert, wobei sofort ein weißes Salz ausfiel. Es kristallisierte aus

Aceton in langen verfilzten Nadeln vom Schmp. 196—197° (u. Zers.). Ausbeute 1,5 g.

4,212 mg Sbst.: 8,740 mg CO_2, 3,290 mg H_2O.
39,1 mg Sbst.: 2,86 n/20-$AgNO_3$ (Volhard).

$C_{13}H_{23}N \cdot HBr$ (274,11):

Ber.: C 56,91 H 8,82 Br 29,16
Gef.: C 56,6 H 8,7 Br 29,2.

Die aus dem bromwasserstoffsauren Salz mit Kalilauge abgeschiedene Base destillierte bei $125^0/_{14\ mm}$ konstant als farbloses Oel.

Mol. Refraktion: $d^{21^0} = 0{,}8728$, $n_D^{21^0} = 1{,}50282$.

$C_{13}H_{23}N''' \mathrm{F}_2$:

M_D Ber.: 63,04 Gef.:66,93 $E\Sigma + 2{,}014$.

1-N-Piperidino-2-amyl-nonadien(1,3) (XII).

$$C_5H_{10}N \cdot CH : \underset{\underset{C_5H_{11}}{\cdot}}{C} \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$$

75 g 1-Piperidino-hepten(1) [1]) wurden in einem Rundkolben mit Aufsatz unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes im Oelbad erwärmt. Im Laufe von 3 Stunden wurde die Temperatur des Oelbades von 215° bis 235° gesteigert. Dabei gingen 16 g Piperidin über. Die Destillation des Rückstandes im Vakuum lieferte zuerst einen Vorlauf von Piperidin und unverändertem Piperidinohepten, dann gingen 12 g des neuen Enamins bei $183—186^0/_{10\ mm}$ über. Als Rückstand blieb noch ein beträchtlicher Teil von höhersiedendem Oel.

Das Enamin ist ein gelbliches, sehr charakteristisch riechendes Oel, das sich bald dunkler färbt.

0,1316 g Sbst.: 6,3 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{19}H_{35}N$ (277,28): Ber.: N 5,05. Gef.: N 5,28.

1-N-Piperidino-2-amyl-nonan (XIII).

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{C_5H_{11}}{\cdot}}{CH} \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3$$

12 g Piperidino-amyl-nonadien (XII) wurden in 30 ccm absol. Alkohol mit trockner Palladium-tierkohle [21]) hydriert, wobei fast 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden. Der nach der Neutralisation des Filtrats mit Salzsäure abdestillierte Alkohol schied

beim Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser ein Oel — den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{28}$ — ab, das abgetrennt und ausgeäthert wurde. Die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes lieferte beim Übersättigen mit Kalilauge eine Base, die im Vakuum bei 165 bis $170^0/_{12\ mm}$ destillierte. Sie wurde mit Salzsäure neutralisiert und in wäßrig-alkoholischer Lösung nochmals hydriert, wobei weitere 240 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Der beim Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand kristallisierte aus Essigester und Aceton in großen fettig anzufühlenden Blättchen vom Schmp. 168°.

5,127 mg Sbst.: 13,470 mg CO_2, 5,725 mg H_2O.
$C_{19}H_{39}N \cdot HCl$ (317,78):
Ber.: C 71,75 H 12,69. Gef.: C 71,65 H 12,5.

6-Methyl-tridecen (6) (XIV).

$$H_3C \cdot C \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$$
$$\vdots$$
$$CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$$

Der bei der Darstellung des 1-N-Piperidino-2-amyl-nonans (XIII) erhaltene Kohlenwasserstoff destillierte bei etwa 250° als farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die sich gegen Brom und alkalisches Permanganat stark ungesättigt verhielt.

4,099 mg Sbst.: 12,785 mg CO_2, 5,260 mg H_2O.
$C_{14}H_{28}$ (196,22):
Ber.: C 85,62 H 14,38. Gef.: C 85,1 H 14,4.

2-Amyl-nonen(3)-al(1) (XV).

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot \underset{\cdot}{CH} \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix}$$
$$C_5H_{11}$$

10 g Piperidino-amyl-nonadien (XII) wurden mit 40 ccm Schwefelsäure (3%ig) versetzt, wobei sofort eine milchigweiße Trübung entstand. Nach vierstündigem Schütteln auf der Maschine trennte sich die Mischung nach kurzer Zeit in 2 Schichten. Da eine Probe der oberen, öligen Schicht nach dem Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure noch Piperidin abspaltete, wurde die Mischung nach Zugabe von 5 ccm Schwefelsäure (20%ig) weitere 3 Stunden geschüttelt. Danach ließ sich kein Piperidin mehr in der oberen Schicht nachweisen. Der von der wäßrigen Schicht abgetrennte und

ausgeätherte Aldehyd siedete bei 143—146°/$_{10\ mm}$ als fast farbloses Oel von charakteristischem, dem Oenanthaldehyd ähnelnden Geruch. Er reduzierte ammoniakalische Silberlösung und rötete Fuchsin-schweflige Säure sofort, lieferte aber keine Verbindung mit Natriumbisulfit.

3,943 mg Sbst.: 11,515 mg CO_2, 4,305 mg H_2O.
$C_{14}H_{26}O$ (210,20):
Ber.: C 79,92 H 12,47. Gef.: C 79,65 H 12,2.

Aminoguanidinderivat: 0,26 g salzsaures Aminoguanidin wurden in wenig Wasser mit einer Spur Salzsäure gelöst und dazu 0,5 g Aldehyd und Alkohol bis zur Lösung gegeben. Nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, wobei nur eine geringe Trübung auftrat, und mit Natronlauge übersättigt. Das ölig ausfallende Reaktionsprodukt lieferte nach dem Abtrennen in salzsaurer Lösung bei Zusatz von wäßriger Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das mehrmals aus Alkohol umgelöst wurde. Es kristallisierte in sehr kleinen Kristalldrusen, die bei 229—231° (u. Zers.) schmolzen. Ausbeute 0,5 g.

11,20 mg Sbst.: 1,911 ccm N (755 mm, 20°).
$C_{21}H_{33}O_7N_7$ (495,32):
Ber.: N 19,80. Gef.: N 19,75.

Oxydation des 2-Amyl-nonen(3)-als(1) (XV) mit Kaliumpermanganat zu Capronsäure.

3 g Aldehyd und 2 g Magnesiumsulfat wurden in 50 ccm Aceton suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Aceton und 150 ccm Wasser versetzt. Die Oxydation ging schnell von statten, sodaß sie nach etwa 2 Stunden beendet war. Die Lösung wurde vom Braunstein abfiltriert und im Vakuum auf 50 ccm eingedampft. Die bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure abgeschiedene und mit Hilfe von Petroläther isolierte Säure siedete nach mehrmaliger Destillation bei 205—208°. Sie wurde durch das Anilid als Capronsäure identifiziert. Ausbeute 1,8 g.

Anilid: 0,5 g Säure wurden mit 2 g frisch destilliertem Anilin im verkorkten Reagenzglas 6 Stunden im Oelbad auf 160—190° erhitzt. Beim Verrühren mit 10%iger Salzsäure fiel das Anilid aus. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petrolaether bei 90° und veränderte trotz weiteren Umlösens seinen Schmelzpunkt nicht

mehr. Der Mischschmelzpunkt mit Capronanilid (Schmz. 95°) lag über 90°.

4,056 mg Sbst.: 11,190 mg CO_2, 3,120 mg H_2O.
$C_{12}H_{17}ON$ (191,14):
Ber.: C 75,35 H 8,95. Gef.: C 75,24 H 8,61.

Aufarbeitung der bei der Darstellung von 1-N-Piperidino-2-aethyl-hexadien (1,3) (II) erhaltenen Rückstände.

Aus den Rückständen (s. S. 16) ließ sich bei der fraktionierten Destillation außer einem Vorlauf von Piperidin und Piperidino-aethyl-hexadien eine Fraktion in einer Ausbeute von 10% gewinnen, die nach mehrfacher Rektifikation bei 165—170°/$_{16\ mm}$ überging. Von der Untersuchung der noch höher siedenden Anteile wurde abgesehen. Die Fraktion stellte ein rotgelbes Oel dar, das sich schon nach kurzer Zeit dunkler färbte und dann bei der Destillation einen beträchtlichen Rückstand hinterließ.

0,1508 g Sbst.: 7,8 ccm N (22°, 760 mm).
$C_{17}H_{29}N$ (247,23):
Ber.: N 5,67. Gef.: N 5,98.

Saure Hydrolyse der Fraktion Sdp. 165—170°/$_{16\ mm}$.

18 g der Fraktion Sdp. 165—170°/$_{16mm}$ wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit 50 ccm Schwefelsäure (20%ig) versetzt und 1½ Stunden im verschlossenen Gefäß unter Stickstoff geschüttelt. Dabei schieden sich etwa 0,65 g eines rotgelben Oels ab, das im Vakuum bei 12 mm gegen 123° destillierte. Das hierbei fast farblos übergehende Oel färbte sich in wenigen Minuten, wurde bald rot, verdickte sich innerhalb eines Tages und verharzte schließlich. Es zeigte deutlich die Eigenschaften eines Aldehyds. Ammoniakalische Silberlösung wurde sofort reduziert, Fuchsin-schweflige Säure sofort gerötet. Ein kristallines Derivat konnte jedoch mit den üblichen Aldehydreagentien nicht erhalten werden.

Die von dem Aldehyd befreite gelb gefärbte, schwefelsaure Lösung schied beim Übersättigen mit Kalilauge ein Oel ab, das ausgeäthert wurde. Eine Probe des Aetherrückstandes löste sich nicht mehr völlig in verd. Schwefelsäure, sondern es blieben Oeltropfen in beträchtlicher Menge zurück. Bei der Vakuum-destillation des Rückstandes wurden 2 Fraktionen erhalten:

Fraktion I Sdp. 120—150°/14 mm 5,2 g
Fraktion II Sdp. 150—172°/14 mm 9,0 g
Rückstand.

Die Fraktion I wurde mit 20 ccm Schwefelsäure (5%ig) 1½ Stunde geschüttelt. Es blieben etwa 2,4 g eines gelben Oels ungelöst, das beim Destillieren im Vakuum bei 120—122°/12 mm überging. Es handelte sich um ein Keton $C_{12}H_{20}O$ (XIX). Aus der schwefelsauren Lösung schied Kalilauge eine Base ab, die bei der Destillation 2 Fraktionen lieferte:

1. Fraktion Sdp. 40—70°/14 mm 0,4 g (Piperidin)
2. Fraktion Sdp. 150—162°/14 mm 2 g.

Die 2. Fraktion (2 g) wurde mit der Fraktion II (9 g) Sdp. 150 bis 172°/14 mm vereinigt. Um die Mischung dieser beiden Fraktionen völlig von noch vorhandenen hydrolysierbaren Anteilen zu befreien, wurde sie erneut in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, wobei sie sich bis auf wenige Oeltropfen löste. Das mit Kalilauge wieder abgeschiedene Oel lieferte bei der Vakuum-destillation 3 Fraktionen:

1. Fraktion Sdp. 120—150°/14 mm 1,5 g
2. Fraktion Sdp. 150—165°/14 mm 7 g
3. Fraktion Sdp. 165—175°/14 mm 2 g
4. Rückstand.

Die erste Fraktion löste sich wieder nicht vollständig in verd. Schwefelsäure, sondern lieferte etwa 0,5 g des Ketons $C_{12}H_{20}O$ (XIX). Aus der 2. und 3. Fraktion wurde ein bromwasserstoffsaures Salz $C_{17}H_{30}NBr$ erhalten.

Bromwasserstoffsaures Salz der Base $C_{17}H_{29}N$ (XVIII).

Die Fraktionen Sdp. 150—165°/14 mm (7 g) und Sdp. 165 bis 175°/14 mm (2 g) wurden unter Eiskühlung mit Bromwasserstoffsäure (48%ig) neutralisiert. Die Masse erstarrte fast sofort. Sie wurde auf Ton gestrichen und im Vakuum-exsikkator getrocknet. Beim Umlösen aus Essigester und Aceton kristallisierte das Salz in prismatischen Nadeln vom Schmp. 185—186° (u. Zers.).

4,492 mg Sbst.: 10,200 mg CO_2, 3,585 mg H_2O.
4,503 mg Sbst.: 10,315 mg CO_2, 3,695 mg H_2O.
$C_{17}H_{30}NBr$ (328,16):
Ber.: C 62,18 H 9,21. Gef.: C 61,93 H 8,93. C 62,47. H 9,2.

Aus dem bromwasserstoffsauren Salz wurde die Base isoliert. Sie destillierte bei $165^0/_{14\ mm}$ als fast farbloses Oel, das sich nach einigen Tagen gelblich färbte.

Mol.-Refraktion: $d^{20^0} = 0{,}9148$, $n_D^{20^0} = 1{,}51094$.
$C_{17}H_{29}N'''\overline{|}_2$ M_D Ber.: 79,31 Gef.: 80,95 $E\Sigma + 0{,}66$.

Hydrierung der Base $C_{17}H_{29}N$ (XVIII) zur Base $C_{17}H_{33}N$.

1,1g Base wurden in 2 ccm Alkohol gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und mit Wasser auf 10 ccm verdünnt. Die Lösung wurde mit Palladium-tierkohle[21]) hydriert. Die Aufnahme des ersten Moleküls Wasserstoff erfolgte sehr schnell, während ein zweites Mol. Wasserstoff erst nach Erwärmen auf 50° langsam aufgenommen wurde. Das Filtrat schied nach dem Abdestillieren des Alkohols beim Übersättigen mit Kalilauge eine Base ab, die bei $163—165^0/_{20\ mm}$ als farbloses Oel destillierte.

Mol.-Refraktion: $d^{20^0} = 0{,}8874$, $n_D^{20^0} = 1{,}47624$.
$C_{17}H_{33}N'''$ M_D Ber.: 80,25 Gef.: 79,90.

Bromwasserstoffsaures Salz: Die Base wurde in wenig Aceton gelöst und mit Bromwasserstoff (10%ig) neutralisiert. Das beim Eindunsten erhaltene kristalline Salz wurde aus Aceton und Essigester (2 + 1) umgelöst. Große Nadeln vom Schmp. 227—229°.

6,090 mg Sbst.: 13,680 mg CO_2, 5,450 mg H_2O.
$C_{17}H_{34}NBr$ (332,19):
Ber.: C 61,41 H 10,32. Gef.: C 61,3 H 10,02.

Keton $C_{12}H_{20}O$ (XIX).

Das Keton vom Sdp. $120—122^0/_{12\ mm}$ war ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das ammoniakalische Silberlösung nicht schwärzte und Fuchsin-schweflige Säure nicht rötete. Es reagierte auch mit den üblichen Carbonylreagentien nicht, so daß ein Derivat nicht erhalten werden konnte. Die Probe auf aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff verlief negativ. Durch katalytische Hydrierung konnte eine Doppelbindung nachgewiesen werden.

3,836 mg Sbst.: 11,190 mg CO_2, 3,785 mg H_2O.
$C_{12}H_{20}O$ (180,16):
Ber.: C 79,93 H 11,19. Gef.: 79,6 H 11,0.
Mol.-Refraktion: $d^{20^0} = 0{,}9325$, $n_D^{20^0} = 1{,}47801$.
$C_{12}H_{20}O = \overline{|}$ M_D Ber.: 54,96 M_D Gef.: 54,68.
$C_{12}H_{20}O = \overline{|}_2$ M_D Ber.: 56,68.
$C_{12}H_{20}O < \overline{|}_3$ M_D Ber.: 57,86.

Katalytische Hydrierung des Ketons $C_{12}H_{20}O$ (XIX) zu $C_{12}H_{22}O$ (XX).

1,2 g ungesättigtes Keton wurden in 5 ccm Alkohol mit Palladiumtierkohle[21]) hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte langsam und kam nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Das Filtrat wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und vom Alkohol befreit. Das von der wäßrigen Schicht abgetrennte hydrierte Keton destillierte bei 118—120°/$_{12mm}$ als farblose Flüssigkeit. Es gab ebenfalls mit Carbonylreagentien keine Derivate. Die Prüfung auf aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff verlief negativ.

4,173 mg Sbst.: 12,115 mg CO_2, 4,450 mg H_2O.
$C_{12}H_{22}O$ (182,17):
Ber.: C 79,05 H 12,16. Gef.: C 79,2. H 11,93.
Mol.-Refraktion: $d^{20°} = 0{,}8822$, $n_D^{20°} = 1{,}45204$.
$C_{12}H_{22}O$= M_D Ber.: 55,43 M_D Gef.: 55,71.

Oxydation des Ketons $C_{12}H_{22}O$ (XX) mit Kaliumpermanganat.

Zu der Suspension von 0,9 g Keton in 10 ccm Wasser wurden unter fortwährendem Schütteln 90 ccm Kaliumpermanganat-lösung (4%ig) in Portionen von 5 ccm gegeben. Der Verbrauch des Kaliumpermanganats ging sehr langsam vor sich. Nach 4 Tagen war die Oxydation so träge geworden, daß sie unterbrochen wurde. Die vom Braunstein abfiltrierte und auf etwa 10 ccm eingedampfte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Durchleiten von Wasserdampf ging eine flüchtige Säure über, die bei der Neutralisation 5,1 ccm n/$_1$-KOH verbrauchte. Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung hinterblieben 0,6 g Kaliumsalz. Dieses war stark hygroskopisch; nach einer halben Stunde blieben nur wenige Kristalle ungelöst, die auf Ton getrocknet wurden. Es blieben dabei 70 mg zurück. 20 mg davon wurden in 3 ccm Alkohol (60%ig) mit 0,1 g Brom-phenacyl-bromid 1 Stunde lang gekocht. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umlösen aus 60%igem Alkohol bei 59° schmolzen und mit dem Brom-phenacyl-propionsäure-ester keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

Die von der flüchtigen Säure befreite Lösung wurde neutralisiert, zur Trockne verdampft, und der Rückstand mehrmals mit absol. Alkohol ausgekocht. Beim Verdampfen des Alkohols hinterblieb 0,1 g eines stark hygroskopischen Salzes. Dieses wurde mit

dem von den Kristallen befreiten hygroskopischen Salz, das bei der Wasserdampfdestillation erhalten war, vereinigt und in etwa 10 ccm Wasser gelöst. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Lösung mit wenig Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers hinterbliebene etwa 0,25 g eines Öls, aus dem nach einiger Zeit eine geringe Menge von Kristallen isoliert werden konnte. Der bei der Analyse gefundene hohe Sauerstoffwert ließ auf eine Dicarbonsäure schließen.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei eine flüchtige Säure überging. Die mit Kalilauge neutralisierte Lösung wurde auf etwa 1 ccm eingeengt, mit verd. Salpetersäure auf das $P_H 6$ gebracht und mit 50%iger Silbernitratlösung versetzt. Der Niederschlag wurde aus n/1000-HNO_3 umkristallisiert.

6,655 mg Sbst.: 4,229 mg Ag
$C_2H_3O_2Ag$ (166,90):
Ber.: Ag 64,50. Gef.: Ag 63,5.

Reduktion des Ketons $C_{12}H_{20}O$ (XX) mit Natrium und Alkohol.

Eine Mischung von 1,2 g Keton und 10 ccm absol. Alkohol wurde am Rückflußkühler allmählich mit 0,9 g Natrium in kleinen Stückchen versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert. Die vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltrierte Lösung schied beim Abdestillieren des Alkohols das Reaktionsprodukt ab, das als farbloses Öl bei $115°/_{12mm}$ destillierte. Bei der Zerewitinoff-Bestimmung lieferten 0,120 g 10,5 ccm Methan (ber.: 16,7 ccm CH_4); deshalb wurde das Öl nochmals wie oben mit 1 g Natrium reduziert. Das Reaktionsprodukt destillierte jetzt bei $121°/_{15mm}$ und lieferte bei der Zerewitinoff-Bestimmung nunmehr reichlich Methan.

0,0760 g Sbst.: Ber.: CH_4 9,15 ccm
Gef.: CH_4 7,83 ccm (ber. auf Normalzustand)
4,460 mg Sbst.: 12,700 mg CO_2, 5,200 mg H_2O.
$C_{12}H_{24}O$ (184,19):
Ber.: C 78,18 H 13,13. Gef.: C 77,7 H 13,05.

Die vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. C. Mannich ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer ergebensten Dank sagen für das wohlwollende Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, für die stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung, sowie für die Unterstützung, welche er mir bei der vorliegenden Arbeit hat zuteil werden lassen.

Lebenslauf.

Am 9. Januar 1913 wurde ich, Erwin Walter Artur Kniss, als Sohn des Kaufmanns Albert Kniss und seiner Ehefrau Martha, geb. Stropp, in Perleberg geboren. Im März 1931 bestand ich am Reform-Realgymnasium in Perleberg die Reifeprüfung. Danach wandte ich mich dem Apothekerberuf zu. Vom Sommersemester 1934 an studierte ich an der Universität Berlin Pharmazie und Chemie. Hier legte ich im März 1936 das pharmazeutische Staatsexamen und im Februar 1937 das chemische Verbandsexamen ab. Anschließend begann ich die Arbeit an meiner Dissertation, die ich im September 1938 zum Abschluß brachte.